

IMPROVED MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONATE

Publication number: JP60173016

Also published as:

Publication date: 1985-09-06

US4609601 (A1)

Inventor: SIKUTAA MAAKU

DE3445553 (A1)

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- International: C08G63/00; C07C68/06; C07C69/96; C08G64/20; C08G63/00;
C07C68/00; C07C69/00; C08G64/00; (IPC1-7): C08G63/62

- European: C07C68/06; C07C69/96

Application number: JP19840274198 19841227

Priority number(s): US19830565895 19831227

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP60173016

Abstract of corresponding document: US4609601

An improved process for the preparation of aromatic carbonates selected from aliphatic aromatic carbonates and diaromatic carbonates comprising reacting at least one phenolic compound with at least one dialiphatic carbonate or at least one aliphatic aromatic carbonate in the presence of a catalytic amount of a catalyst comprised of (i) at least one Lewis acid, and (ii) at least one protic acid.

Data supplied from the esp@cenf database - Worldwide

◎日本特許庁 (JP) ◎特許出願公開
○公開特許公報 (A) 昭60-173016

◎Int.Cl.
C 08 G 63/62

識別記号 庁内整理番号
6537-4J

◎公開 昭和60年(1985)9月5日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

◎発明の名称 芳香族カーボネートの改良製造方法

◎特 願 昭59-274198

◎出 願 昭59(1984)12月27日

優先権主張 ◎1983年12月27日◎米国(U.S.)◎5663895

◎發明者 ピクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリーゴールド・コート、701番

◎出願人 ジネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

◎代理人弁理士 生稻 錠二

第 一 章

1. 発明の名称

芳香族カーボネートの改良製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族の熱可塑性の存在下でフェノール化合物を芳香族カーボネートまたは縮芳香族芳香族カーボネートと反応させることからなる、縮芳香族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネートから離析された芳香族カーボネートの改良された製造方法において、(i)少なくとも、他のハイスクロウ少なくてとも、他のブロトン酸との物理的及物的特徴を離析として用いふことを特徴とする方法。

(2) 前記熱可塑性が、使用する芳香族カーボネートまたは縮芳香族芳香族カーボネートの量を過量として、約60%～約85%重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

(3) 前記ハイスクロウと前記ブロトン酸の前記物理的及物的特徴中の前記ハイスクロウと前記ブロトン酸の重量比が約2.0:1～約4:1であることを特徴

とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

(4) 前記ブロトン酸が無機ブロトン酸から選択されることを特徴とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

例：無機無機ブロトン酸がNaCl、KBr、BaSO₄や及びBaPO₄から選択されるふとを特徴とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

(5) 前記ブロトン酸が有機ブロトン酸から選択されることを特徴とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

例：有機有機ブロトン酸が有機カルボン酸から選択されるふとを特徴とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

(6) 前記有機カルボン酸がアルキルカルボン酸から選択されるふとを特徴とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

例：前記有機カルボン酸がアリールカルボン酸から選択されるふとを特徴とする特許請求の範囲は、後に記載の方法。

例：前記有機カルボン酸が有機カルボン酸か

ら選択されることを特徴とする特新技術の範囲内に該技術の方法。

本発明の詳細な説明

発明の背景

従来、アセチルセルロース、脂肪族芳香族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネート類は、一般に被膜合剤、たとえば有機塗装または無機塗装の存在下でアセチル酸またはアセターハイドとホスグンを反応させて製造されている。しかし、ホスグンは毒性であるため、これらの有機カーボネートの製造に際しホスグンの使用を避けふと望ましいことがある。

ジアルキルカーボネート(炭酸ジアルキルエスカル)のような脂肪族カーボネート類はアセターハイドからホスグンを使用しない別の経路、すなむち炭化炭素と酸素を用いて被膜的に製造し得るので、これらの脂肪族芳香族カーボネートとアセチル酸から脂肪族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネートをホスグンを用ひないで製造することが可能である。ホスグンを使用しないと

のようなアロマスは米国特許第4,445,555号および第4,512,722号で毎年開示されている。これらの特許で開示されているのは、ライス酸および無機金属化合物から選択される酸素の存在下でのジアルキルカーボネートとアセチル酸からのアルキルアリールカーボネートおよびジアリールカーボネートの製造である。

しかしながら、脂肪族芳香族カーボネートから被膜合剤の製造するための、現在利用可能な方法よりも有効かつ効率的であるホスグンを使用しない方法が開発されれば大いに有利であろう。したがって、本発明の目的は、脂肪族芳香族カーボネートから被膜合剤の製造するための上記の鉱物ホスグンを使用しないエスカル交換方法を提供することである。

発明の概要

本発明は、

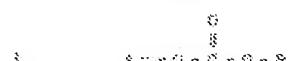
- (1) 少なくとも1種のライス酸、および
- (2) 少なくとも1種のプロトク酸

の複数の酸類物からなる液状系を無機塗で使用して脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネートを製造するシステムである。

発明の説明

本発明は脂肪族カーボネートから芳香族カーボネートを製造するための改良されたシステム交換法を対象としており、その特徴とするとともに、少なくとも1種のライス酸と少なくとも1種のプロトク酸との複数の酸類物からなる液状系を無機塗で界面を経て反応を実施するものである。

本説明の方法によって製造し得る芳香族カーボネート類には脂肪族芳香族カーボネートおよび芳香族カーボネートが包含される。脂肪族芳香族カーボネートは次の一般式で表わし得る。

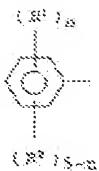


ここで、R₁は一般の脂肪族炭化水素基から選択され、R₂は一般の芳香族基である。

R₃が表わす好ましい一般の脂肪族炭化水素基

はアルキル基およびシクロアルキル基である。好ましいアルキル基は直鎖亜子をもつた飽和直鎖である。これらのアルキル基には直鎖のアルキル基および分枝アルキル基が包含される。これらのアルキル基の非吸収波のいくつかにはメチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、エオベンチル、ヘキシルおよびヘプチルが包含される。好ましいシクロアルキル基は環状亜子をもつた飽和直鎖である。これらシクロアルキル基の非吸収波のいくつかとしてはシクロブチル、シクロベンチル、シテルシクロヘキシル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチルが包含される。

また、交換される一般の芳香族基には直鎖亜子をもつた飽和直鎖のアリール基が包含され、フェニル、ナフチルおよびビフェニルが包含される。好ましいアリール基は次の一般式で表わされるものである。



ここで、R¹ は、それぞれ独立に、一価の炭化水素基およびヘロゲン基から構成され、R² は水素である。R³～R⁶ の基を有する基團である。

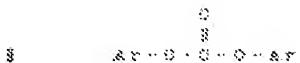
R¹ が表わす好ましいアルキル基、シタ・アルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルカリール基が包含される。

R¹ が表わす好ましいアルキル基は炭素原子を1～約1.5個有するものであり、これらR¹は直鎖および分枝アルキル基が包含される。R¹ が表わす好ましいシタ・アルキル基は碳素原子を1～約1.5個有するものである。好ましいアリール基は炭素原子を1～1.5個有するものであり、フェニル、ビフェニルおよびナフチルが包含される。R¹ で表わされる好ましいアルアルキルおよびアルカリーレ基は炭素原子を1～約1.5個

を有するものである。

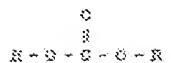
R² が表わす好ましいヘロゲン基は塩素および臭素である。

ク芳香族カーボネット基は次の二式で表わし得る。



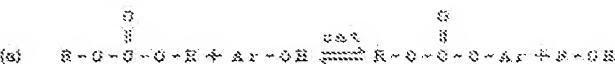
ここでR' は上記に定義したものである。

本発明の脂肪族芳香族カーボネットを製造するには、本発明の触媒を触媒量で存在させて、二式(アリール基は前記定義のとおりである)のフェノール類々、二式：



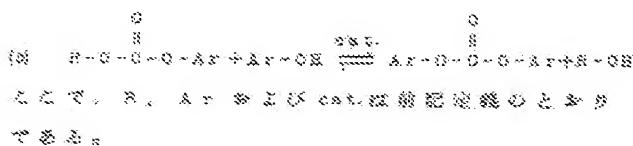
(式中R' は前記定義のとおりである)のク芳香族カーボネットと反応させねばよい。

このフェノール類とク芳香族カーボネットの反応は次式で表わし得る。

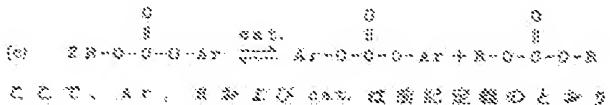


ここで、R¹ およびR² は前記定義のとおりであり、R³ は触媒量の本発明の触媒である。

本発明のク芳香族カーボネットの製造方法には2通りあり、そのいずれでもよい。第1の方法では、上記のようにして生成した脂肪族芳香族カーボネットを触媒量の本発明の触媒の存在下でフェノール類と反応させる。この反応は次の二式で表わし得る。



第2の方法には、本発明の触媒の触媒量を存在させて用いられる脂肪族芳香族カーボネットそれ自身の間のまたはそれと他のク芳香族芳香族カーボネットとの間の反応が含まれる。この反応は次の二式で表わすことができる。



である。

式例(例をよびに)で示される反応は、液体中密閉の容器下または不活性ガス下で約1.0～約1.5時間、好ましくは約1.5時間～約2.5時間の温度で実施し得る。これらの反応は大気圧以下から大気圧以上の範囲の圧力、たとえば約0.1～約0.5気圧で行なうことができる。これらの反応は大気圧で容易に進行する。

式例をよびにで示される反応は平衡反応であるので、反応が完了するまで逐漸的に平衡を移動するよう往復するアルコールを除去する方法である。アルコールは蒸留によって除去するのが最も便利であるので、式例をよびにで示される式中の反応体を通常に過剰して、触媒物のR-O-R'の沸点が反応体Ar-C(=O)-R'の沸点より低く、したがって生成と同時に除去され得るようにするのが望ましい。このため、本発明のアルコールでは、低級のク芳香族芳香族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットが好ましい反応体である。すなわち、式1のク芳香族芳香族カーボネットおよび前のク芳香族カ

一ポキート中のものは放電原子を1～約4個含むする放電アカシル基である。

式(4)で示される風船式による芳香族カーボネートの構造もまた、同様構造であるが脂肪族カーボネートの構造によつて完了されるのが優秀であろう。このため、脂肪族芳香族カーボネート反応体は、同様に生成する脂肪族カーボネートがやすく接着され得るよう、脂肪族芳香族カーボネートであるのが今は好ましい。すなわち、脂肪族芳香族カーボネート中のものは放電原子を1～約4個含むする放電アカシル基である。

本発明の芳香族カーボネートの製造に際しては、液滴プロセスを基礎的に用いて反応容器内で行なうと好ましい。すなわち、脂肪族カーボネートとフェノール類の反応で脂肪族芳香族カーボネートが生成したら、これを反応容器から取り出ことなく、同一反応容器内で更にフェノール類を反応させて芳香族カーボネートを生成させる。

芳香族カーボネートを製造するには通常上

シ脂防族カーボネート1モル毎にフェノール類2モルが必要であるが、実際上は一般にフェノール類を過剰に用いるのが好ましい。すなわち、たとえばシ脂防族カーボネートをフェノール類を反応させて脂肪族芳香族カーボネートを製造するにはフェノール類を過剰に用いるのが一般に好ましく、同様にフェノール類と脂肪族芳香族カーボネートと反応させてシ芳香族カーボネートを製造する際にも過剰のフェノール類を使用するのが好ましい。一般にシ芳香族カーボネートの製造には高純度プロセスを用いるのが好ましいので、使用するシ脂防族カーボネート反応体1モル毎に2モルより多いフェノール類を使用するのが好ましい。

本発明中に記載した交換反応式を使用する本発明の触媒の量は触媒量である。触媒量とは、シ脂防族カーボネートとフェノール類から脂肪族芳香族カーボネートを製造する量、または脂肪族芳香族カーボネートとフェノール類からシ芳香族カーボネートを製造する量のエスター交換反応を触媒するのに有効な量を意味する。この量は一般に、

使用するシ脂防族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネート反応体の量に過ぎない、約0.1～約2.5重量%。好ましくは約0.1～約2.0重量%の範囲である。

本発明の触媒は(i)少なくとも1種のハイドロキシカルボン酸と(ii)少なくとも1種のプロトン酸との複数的結合物からなる。

ハイドロキシカルボン酸は無機者に周知であり、ハイドロキシカルボン酸の複数的結合物は、電子剝を受け入れて共有結合を形成することができる物質である。すなわち、ハイドロキシカルボン酸は電子剝受容体である。ハイドロキシカルボン酸のいくつかの非選択性としては、 H_2S 、 AsH_3 、 SiH_4 、 SnH_4 、 LiH 、 TiH_4 、 AlH_3 、 ZnH_2 、 $\text{CaH}_{2.5}$ （ただし、 $\text{CaH}_{2.5}$ はヘロゲン、アセトキシ、アセトキシまたはアリールオキシである）が報告される。

プロトン酸は無機者に周知であり、プロトン酸の複数的結合物は、電子剝受容体である。すなわちプロトン酸の電子剝受容体である。より特徴的のは、水素を離脱し、こ

の水素が過酸化条件下で水素イオン、 H^+ 、すなわちプロトンを形成する物質である。プロトン酸には無機プロトン酸と有機プロトン酸が包含される。特に有機性有機プロトン酸は有機カルボン酸である。プロトン酸の非選択性のいくつかとしては、 H_2SO_4 、 H_2SO_3 、 H_2PO_4 、 H_2CO_3 、イタノスカルボン酸、トリフルオロスタンスルホン酸、ペルセクタスカルボン酸、メタノホスホン酸および HBr が報告される。

本発明の触媒系を形成するハイドロキシカルボン酸とプロトン酸の混合物は、この混合物の触媒活性を高めるかまたは改良するのに有効な量のプロトン酸を含有する。通常この混合物は、ハイドロキシカルボン酸の量と比が約2.0：1～約1：1を有するよう配置する。

更に、少なくとも1種のハイドロキシカルボン酸と少なくとも1種のプロトン酸の複数的結合物からなる本発明の触媒系はいずれのエスター交換反応を触媒するにも有効であると思われる。すなわち、本発明中の触媒および触媒剤はシ脂防族カーボネート

から脂肪族芳香族カーボネートを製造する例かより脂肪族芳香族カーボネートからシ芳香族カーボネートを製造する例に端して記載したが、この発明系はエスカル交換プロセスによる他のエスカル系の製造にも有効であると考えられる。

本発明の発明系は、少なくとも、種のライス酸と少なくとも、種のプロトン酸を物理的混合物として含有している。すなむち本発明の系は、たとえば、プロトン酸：種と混和した種：種のライス酸を含有してもよいし、あるいは、種のプロトン酸と混和した2種の異なるライス酸、2種のライス酸と混和した2種の異なるプロトン酸、または、2種以上の異なるプロトン酸と混和した2種以上の異なるライス酸を含有していてもよい。

好ましい実施例の説明

本発明をより詳細にかつ明らかに説明するため以下に実施例を記載する。これらの実施例は、本発明系中に掲示しあつ得許請求の範囲に定められた本発明を模擬するものではなく、單に本発明を実現するためだけのものである。

サンプルホールドを過剰的に乗せる量を記録する。反応を7時間続ける。7時間の反応時間の終了時に反応混合物を採取し、エチルアルコールカーボネートとグリセロールカーボネートをガスクロマトグラフィーによって分析する。結果は後述の表1に示す。

実施例1

後述実施例1の手順を繰り返すが、ただし、ボリ(オキシ)ジブチルエタノール(1)と酸素(1)の代わりにマレイン酸のブチルスルホ酸塩(1)を使用する以外は後述実施例1の手順を繰り返す。結果は後述の表1に示す。

実施例2

ボリ(メタシ)ラバサルファンエレン(1)酸素(1)の代わりにジ酢酸ウブチルスルホ酸塩(1)を使用する以外は後述実施例1の手順を繰り返す。結果は後述の表1に示す。

以下の実施例は、本発明の方法で得た脂肪族芳香族カーボネートからシ芳香族カーボネートを製造する例に端して記載したが、この発明系はエスカル交換プロセスによる他のエスカル系の製造にも有効であると考えられる。

次の実施例1～3は、ライス酸触媒のみを用いたシ脂肪族(ジアミンカル)カーボネートからの脂肪族芳香族(アルキルアリール)カーボネートおよびシ芳香族(アリール)カーボネートの製造を例示する。これらの実施例は、本発明の範囲から外れるものであり、比較のためだけのものである。

実施例1

機械式スターーーと、温度計と、ガラス搅拌管が入っており温度計と温度传感器の付いた温度ヘッドでアダをした長さ1フィートのカラムを備えた100mlのメスフラスコに、フェノール(8.82g(1.0モル))とボリ(オキシ)ジブチルスルファンエレン(1)酸素(1)を入れ、この混合物を搅拌しながら180℃まで加熱する。この温度に達したら添加漏斗からジステルカーボネート28.6g(1.0モル)を滴下して加える。ボリ(オキシ)ジステルカーボネートの添加は、容積温度を180℃またはこの温度に維持するような速度で行なう。ジステルカーボネートの添加完了後め、時間過録したス

す。使用した酸素はライス酸とプロトン酸の物理的混合物である。

実施例2

カラス搅拌装置を入れ、温度計と温度传感器の付いた温度ヘッドでアダをした長さ1フィートのカラムと、機械式スターーーと、温度計とを備えた100mlのメスフラスコに、フェノール(8.82g(1.0モル))と、マレイン酸ジブチルスルファンエタノール(1)から搅拌系ヘッドとを入れ、この混合物を搅拌しながら180℃まで加熱する。この温度に達したらジステルカーボネート28.6g(1.0モル)を添加漏斗から滴下して加える。このジステルカーボネートを添加する際には、ネットの温度が180℃未満ではその付近に維持されるよう注意で加える。ジステルカーボネートの添加完了後め、時間過録したエタノールを過剰に洗浄する。反応を7時間続ける。7時間の反応終了時に反応混合物を採取し、エチルアルコールカーボネートとグリセロールカーボネートをガ

メタローコトダクターによって分析する。結果を表1に示す。

実験例5

後述実験例4の手順を繰り返すが、ただし、実験例4の触媒系4.25gの代わりに、マレイン酸ジブチルスズ4.2gとメタシスルホン酸2.5gから成る触媒系4.5gを使用する。結果を表1に示す。

実験例6

実験例5の触媒系4.25gの代わりに、ジ酢酸ジブチルスズ4.2gとメタシスルホン酸2.5gから成る触媒系4.5gを使用する以外は、後述実験例4の手順を繰り返す。結果を表1に示す。

実験例7

後述実験例4の手順を繰り返すが、実験例4の触媒系4.25gの代わりにボリジオウツクジブチルスルホン酸4.2gとメタシスルホン酸2.5gから成る触媒系4.5gを使用する。結果を表1に示す。

表 1

実験例	触 媒 (g)		触媒アリコール (g)			アルキルアリールカーボネート (%)		ジアリールカーボネート (%)	
	ルイス酸	ブロトン酸	3時間	5時間	7時間	3時間	5時間	7時間	
1	4.0	0	0	0.5	1.0	4.0	4.8	4.8	
2	4.0	0	2.5	4.4	6.6	2.7	2.5	2.5	
3	4.0	0	3.8	5.8	6.7	3.3	3.0	3.0	
4	4.0	0.25	6.0	15.4	13.6	14.3	13.5	13.5	
5	4.0	0.5	5.0	5.2	5.3	4.7	4.5	4.5	
6	4.0	0.5	2.5	4.8	6.2	1.5	1.4	1.4	
7	4.0	0.5	4.3	9.8	12.6	5.7	6.3	6.3	

び変更が可能であることは明らかである。したがって、本発明の上記特許具体例において特許請求の範囲に記載した本発明の範囲内で変更をなし得るものと理解されたい。

特許出願人:ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
代理人 (7080) 佐藤 錠二

表1のデータから明らかなように、本発明の方法、すなわちルイスクとブロードン酸の物理的混合物からなる芳香族系を接着する方法は、シロ防歯カーボネットから防歯芳香族カーボネットおよびの芳香族カーボネットを製造する際、ルイスクのみからなる触媒を使用する方法よりも効率的である。たとえば、実施例1と実施例4および7とを比較するとわかるように、本発明の方法では、シロ防歯芳香族カーボネットとシロ芳香族カーボネットの双方が本発明の範囲から外れる方法よりも多量に生成する。実施例2と実施例5を比較するとわかるように、本発明の方法によると、シロ芳香族カーボネットとシロ防歯芳香族カーボネットの合計量が触媒としてルイスクのみを使用する従来技術による方法よりも多くなる。実施例3と実施例6の比較によつて示されるように、本発明の触媒を使用する方法では、シロ芳香族カーボネットとシロ防歯芳香族カーボネットのいずれも触媒としてルイスクのみを使用する方法よりも多量に得られる。

上記の数が較減らして本発明の他の修正によ